

## 外场下 NBT-KBT100x 压电薄膜畴变演化、 保持特性及印记的研究

朱 哲, 郑学军, 张丹书

(湘潭大学 材料与光电物理学院, 湘潭 411105)

**摘 要:** 采用金属有机物分解法制备了不同 K 含量的弛豫型压电薄膜  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (NBT-KBT 100x)。利用压电力显微镜研究了外场条件下纳米级铁电畴翻转, 以及保持性能和印记失效。结果表明: (1)不同组分中, NBT-KBT17 薄膜单畴态的晶粒个数最多。选取 NBT-KBT17 薄膜分别测试了其面内极化分量和面外极化分量, 该薄膜的面内压电信号较强, 这说明薄膜在  $d_{31}$  模式下的压电响应明显。(2)选择 NBT-KBT17 薄膜中较大尺寸的单晶, 实现了对弛豫性铁电体的电畴写入。将其在大气环境下放置不同时间, 出现了退化现象, 但总的畴态稳定, 表明其保持性能较好。(3)制备了 NBT-KBT17 原理型薄膜电容器, 分别测试了加载作用前后 NBT-KBT17 薄膜电容器的相位和振幅滞后回线图。结果表明外加作用力使相位回线向右发生了一定的移动, 且振幅的蝶形曲线均在不同方向上发生了偏移, 同时形状也发生了改变。最后, 利用空间电荷原理分析了外加力导致薄膜印记产生的机理。

**关 键 词:** 压电力显微镜; 畴翻转; 保持性; 印记

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Domain Switching, Retention and Imprint of NBT-KBT100x Piezoelectric Thin Films under Different External Fields

ZHU Zhe, ZHENG Xue-Jun, ZHANG Dan-Shu

(Faculty of Materials and Optoelectronic Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract:** MOD method was used to prepare  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (NBT-KBT100x) relaxor piezoelectric thin films. The surface morphology, the initial domain structures, domain switching, retention and imprint of NBT-KBT100x thin films were observed by PFM under different external fields. The results show that the NBT-KBT17 thin film presents the most single domain grains. Moreover, the LPFM phase and amplitude images of NBT-KBT17 thin film are also obtained, which indicates that the piezoelectric response is significant at  $d_{31}$  mode. The single grain with larger size of NBT-KBT17 thin film is selected to write the domain by opposite DC voltages. The written single grain is then placed in environment for different duration to detect the domain evolution and retention of the thin film. Although the depolarization phenomenon is observed in small area, the original domain states are still stable, showing low retention loss. The phase and amplitude-electric voltage hysteresis loops of NBT-KBT17 thin film capacitor are observed by PFM under the mechanical force. The observations indicate that the hysteresis loop and but-

收稿日期: 2012-08-10; 收到修改稿日期: 2012-11-01

基金项目: 教育部长江学者和创新团队发展计划([2011]20); 长江学者奖励计划([2009]17); 湘潭大学博士科研启动基金(11QDZ24) PCSIRT([2011]20); Changjiang Scholar Incentive Program ([2009]17); Start-up Fund for Doctor of Xiangtan University (11QDZ24)

作者简介: 朱 哲(1983-), 男, 讲师. E-mail: akzhuzhe@126.com

terfly curve has a migration, which means the imprint is produced by the external force. Finally, the formation mechanism of imprint is explained by space charge principle.

**Key words:** PFM; domain switching; retention; imprint

对铁电薄膜而言,电畴研究是深入了解铁电薄膜宏观压电性质的基本途径之一,也是了解铁电薄膜存储性质的物理基础。利用实验手段来观察和分析电畴结构及其在外场作用下的反转机理,已经成为一种研究铁电电畴的有效手段,它在铁电材料性能的提高和加速铁电存储器的市场化方面均有着重要作用。另外,大多数基于铁电材料的器件(制动器和换能器)在运用中,必然要承受一定的外场作用,如电场、力场、温度、湿度等。这些不同外部因素有的单独影响,有的则相互耦合作用于铁电薄膜影响相关器件的各种性能指标,如保持、疲劳、印记等。因此,表征外场作用下铁电薄膜的畴变演化显得尤为重要。

截止目前,已有不少关于电致畴变的实验报道<sup>[1-2]</sup>,也有少量外力作用下的实验观测的文章发表。如 Balke<sup>[3]</sup>和 Bea<sup>[4]</sup>等研究了压电力显微镜(PFM)探针的拖拽效应对畴反转的影响。Alguero 等<sup>[5]</sup>通过测试薄膜在不同应力下的压电系数,指出应力对压电效应有抑制作用。Gruverman 等<sup>[6]</sup>也研究了外加机械力对 PZT 薄膜电容器性能的影响。上述报道均为单一外场作用下的研究结果,且多选用含铅的 PZT 材料,对于系统研究不同外场作用下,畴变演化规律及其相关器件性能的报道还较少。

弛豫铁电体具有良好的机电性能,在铁电材料研究领域引起了极大的关注<sup>[7-8]</sup>。近些年,无铅弛豫铁电材料的研究引起了足够的重视<sup>[9]</sup>。NBT 是一种典型的 A 位复合无铅弛豫铁电体,与 NBT 材料相比,NBT-KBT-100x 材料具有更好的压电性能、较小的介电损耗和很高的频率常数<sup>[10-11]</sup>,在微机电系统中有着更为广阔的前景<sup>[12]</sup>。因此本工作选择无铅 NBT-KBT-100x 薄膜作为研究对象,系统研究外加电场下的畴变演化规律,及外加力场对薄膜原理性器件性能指标的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

实验采用 MOD 法制备了不同组分的弛豫型铁电薄膜 NBT-KBT100x。制备流程为:首先将 Si 基底放置于匀胶机的吸盘上,再将 NBT-KBT100x 的前

驱体溶液用滴管滴到基底上;开动匀胶机调至低速,在低速旋转的过程中令前驱体溶液均匀分散于整个基片上;匀胶机调至高速继续匀胶,最终得到单层湿膜。将匀胶得到的 NBT-KBT100x 湿膜放入快速退火炉中进行热处理。于 250℃烘干 300 s,再于 480℃热分解 300 s,去除薄膜中有机物质,得到无机非晶态薄膜,随后再在不同温度退火 300 s,最终得到晶态膜。把上述的基本操作连续重复 7 次,便可得到厚度约为 400 nm 的薄膜。在整个实验过程中,设定退火炉的升温速率为 10 °C/s。经过课题组前期的制备和经验总结<sup>[13]</sup>,本实验选择 740℃退火,以期获得更大的晶粒尺寸。

### 1.2 表征方法

薄膜的微结构采用 XRD (PANalytical, X'Pert PRO, Netherlands)进行表征,仪器的工作电流和工作电压分别为 30 mA 和 40 kV, Cu-K $\alpha$  射线波长为 0.1524 nm。薄膜电畴结构的观测采用 Veeco 公司 NanoscopeIII 系列的 PFM。使用的悬臂外表面涂覆了金刚石,且悬臂上的针尖半径为 20 nm,弹性常数为 3 N/m,固有频率为 300 kHz。将振幅和频率分别为 1 V 和 60 kHz 的交流电压  $V_{ac} = V_0 \sin(\omega t)$  加载于探针和样品台之间。这样探针相当于顶电极,样品台相当于底电极,电压信号施加于样品表面。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NBT-KBT100x 薄膜的结构表征

在 740℃退火温度下制备了 K 含量分别为 0.13、0.17 和 0.18 三种组分的 NBT-KBT 薄膜,并对其进行了晶体结构和表面形貌的分析。图 1 给出了不同 K 含量 NBT-KBT100x 薄膜的 XRD 图谱,可以看出,所有组分 NBT-KBT100x 薄膜均含有钙钛矿结构的特征峰,而 NBT-KBT13 的特征峰出现了偏移,这主要是因为 K 离子半径大于 Na 离子的半径,相对而言, K 含量最少时其晶面间距也最小,那么就造成其衍射峰向大角度发生了一定程度的偏移。另外, NBT-KBT13 薄膜衍射峰还可观察到杂相 Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的衍射峰,它与已经被报道的 NBT 薄膜中的焦绿石相是一致的<sup>[14]</sup>,且随着组分中钾含量的增加焦绿石相的衍射峰明显变弱。

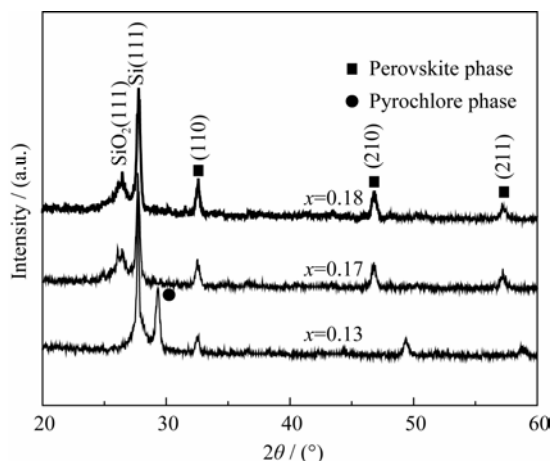


图1 NBT-KBT13、NBT-KBT17 和 NBT-KBT18 薄膜 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of NBT-KBT13, NBT-KBT17 and NBT-KBT18 thin films

## 2.2 NBT-KBT100x 薄膜的电畴成像及畴结构分析

图 2(a)~(f)是组分 NBT-KBT100x 薄膜表面形貌图以及原位得到的原始压电相位图。从图 2 可以看到,形貌图中的不同晶粒在畴图中对应的晶粒内部均呈现出暗色或亮色的单畴结构,也有不同颜色混合的多畴结构,且不同单畴间的畴界较为清晰。黑色和白色衬度分别对应于铁电畴指向底电极方向和针尖方向,即分别代表为  $c^-$  畴和  $c^+$  畴;灰色的衬度对应于沿着膜面方向的畴<sup>[15-16]</sup>,即  $aa$  畴;而绿色衬度和深灰色

衬度分别对应  $r^+$  畴和  $r^-$  畴。其中形貌图中的不少晶粒和相位图中的电畴也并不存在一一对应的关系,这说明单个晶粒中能够形成多种不同的畴结构<sup>[16]</sup>。

这些不同类型畴结构的数量在扫描区域内所占的比例会随着薄膜中 K 含量成分的不同发生相应的变化。当  $x=0.13$  和  $0.18$  时,拥有大量的多畴晶粒,也就是说此时畴壁的数量会变得更加多,晶界的数量会相对减少。产生较多畴壁数量的原因可能是由于高温退火过程中释放了较大的应力。而当  $x=0.17$  时,单畴态(颜色衬度均一的)的晶粒个数明显增多,畴壁的数量会相应减少,晶界的数量会相对增多,如图 2(d)所示。这是由于 K 离子含量的增加,薄膜的结晶度更好,形成的钙钛矿铁电相有助于应力的堆积<sup>[17]</sup>,形成较少的畴壁,从而显示单畴结构。而当  $x=0.18$  时,单畴数量又再次减少,这可能是由于此组分已远离准同型相界附近,其压电性能出现了明显的降低<sup>[18]</sup>,所以均一衬度的单畴数量相应减少。

从图 2(c)和(d)上所标示的中心区域来看,NBT-KBT17 薄膜的畴界更清晰,压电响应更明显。因此实验选择 NBT-KBT17 薄膜为研究对象,结合侧向压电力显微镜观测技术,得到了其面内(inplane)相位图和振幅图,如图 3 所示。

图 3(a)和(b)是 NBT-KBT17 薄膜的面内相位图和振幅图。相位图反映了面内极化的方向,黑色衬度和白色衬度分别对应于极化矢量平行于膜面方向向左和向右。而振幅图反映了面内极化矢量的大小。

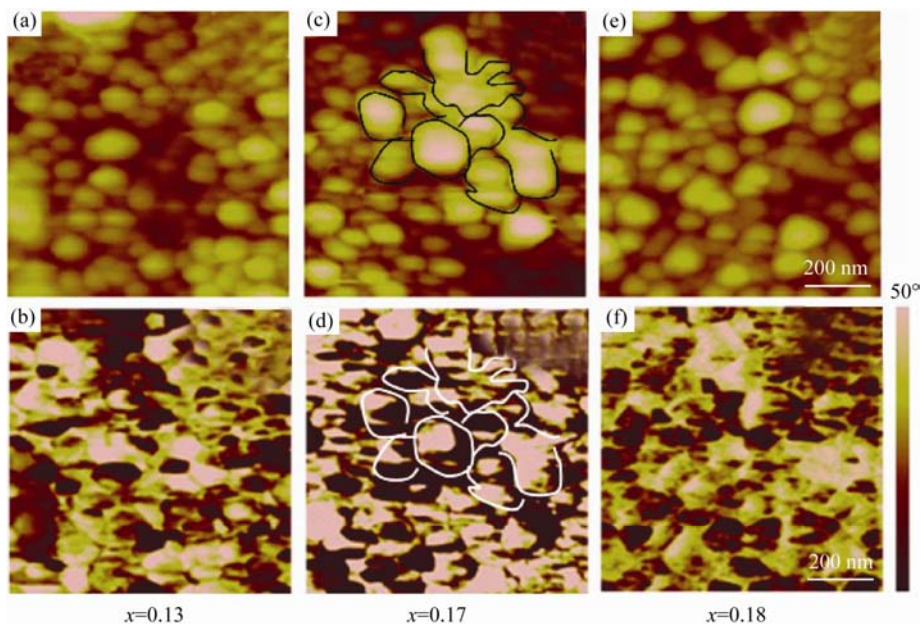


图2 NBT-KBT100x 薄膜的表面形貌图和压电相位图

Fig. 2 Surface morphologies micrograph and piezo-phase images of NBT-KBT100x thin film  
NBT-KBT13 (a, b), NBT-KBT17 (c, d), NBT-KBT18 (e, f)

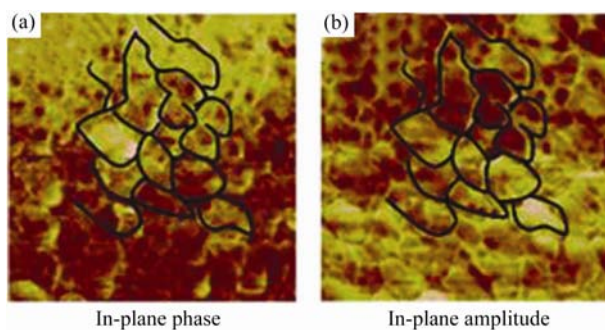


图 3 NBT-KBT17 薄膜的面内相位图(a)和振幅图(b)  
Fig. 3 The in-plane phase image (a) and amplitude image (b) of NBT-KBT17 thin film

从图中黑色曲线标出的区域看到, NBT-KBT17 薄膜面内相位图和振幅图中的畴界清晰且衬度明显, 意味着面内压电信号较强。这说明薄膜在  $d_{31}$  模式下的压电响应明显, 可以用来作为相应模式下的俘能器件。

### 2.3 NBT-KBT17 薄膜的单晶极化及退极化现象

从图 2 中不同组分 NBT-KBT 薄膜的原始形貌可以看出, NBT-KBT17 的晶粒尺寸较大, 在 NBT-KBT17 薄膜中选择一个较大尺寸的晶粒来进行直流电的单晶极化, 从而实现对弛豫型铁电体的电畴读写。这种读写过程的操作, 也是实现其作为存储性器件的一种有效测试。

图 4(a)给出了 NBT-KBT17 薄膜中某一单晶对应的原始畴图, 扫描范围为 250 nm。从图 4(a)可以看出此单晶对应的畴界清晰, 内部中间主要呈亮色, 右侧边缘有部分暗灰色。对单晶加载 -10 V 的直流电极化, 得到极化后的畴图如图 4(b)所示, 可以看出, 原始的单晶在加载 -10 V 的直流电后, 内部衬度基本都变成了暗色, 这说明在外加电压的作用下, 原有的极化方向被完全翻转至与外加电压负方向相同的方向, 即都变为垂直平面向下的面外极化分量。继续对已翻转为暗色畴的晶粒施加 +10 V 的电压得到畴图 4(c), 可以看到, 原来的暗色区域又基本被翻转成了亮色, 即与外加电场的正方向一致, 说明成功实现了对 NBT-KBT17 弛豫型铁电薄膜的电畴写入。这也说明单晶内部的面内极化分量也都被一同翻转为面外畴。对于那些少数未被翻转的衬度, 分析是因为薄膜由不同结构的电畴构成, 在极化区域内, 一部分电畴翻转时, 在薄膜内部会发生结构应力的改变, 阻碍了另一部分电畴的极化翻转。

为了观测薄膜的退极化现象, 选择图 4(c)所示的 NBT-KBT17 薄膜的单晶区域, 分别将其放置 10 和 20 h 后观测其退极化的效果, 从而测试薄膜的保持性能, 如图 5 所示。在具体操作时将探针原位轻

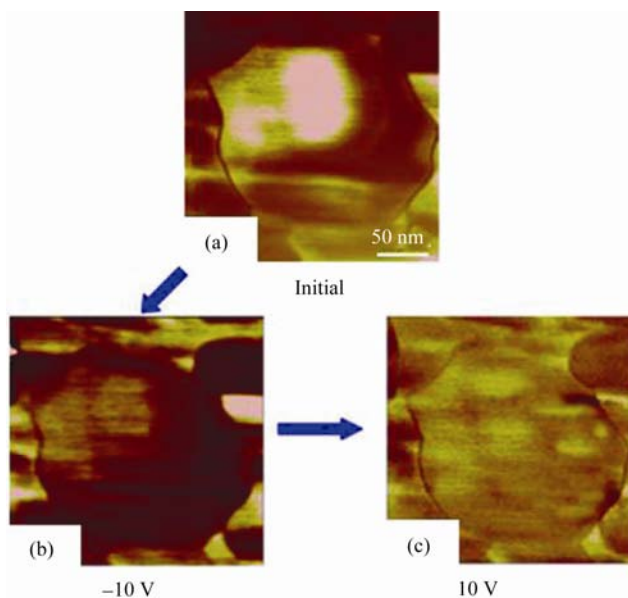


图 4 NBT-KBT17 薄膜单晶原始相位图(a), 先后加载 -10 V (b)和 10 V (c)下的相位图

Fig. 4 The initial phase image (a), phase images applied by -10 V (b) and 10 V (c) of the single grain of NBT-KBT17 thin film

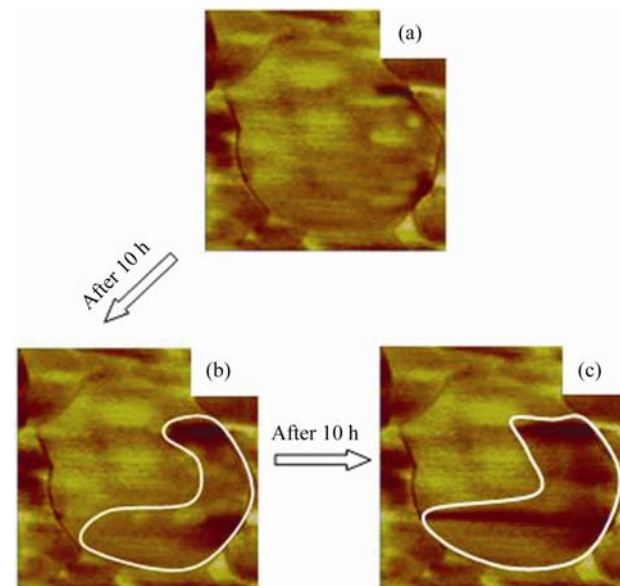


图 5 NBT-KBT17 薄膜加载 10 V 后的单晶相位图(a), 先后放置 10 h(b)和 20 h(c)后的单晶相位图

Fig. 5 The phase image of the single grain of NBT-KBT17 thin film applied by 10 V (a) and placed for 10 h (b) and 20 h (c)

微抬起而不做任何位置上的移动并在显示屏上标记出原来扫描的大致范围, 由于选择的晶粒尺寸较大且特征明显, 所以能较容易的找到对应的单个晶粒来重复进行原位观测。图 5(a)~(c)分别为原位加载 +10 V 极化后的电畴图像、放置 10 h 后的电畴图像和放置 20 h 后电畴图像。从图 5 白色边框标出的范围来看, 暗色衬度的区域随着时间的延长明显扩大, 这说明原有的垂直平面向上的面外极化分量逐渐偏

离原有的方向并向相反方向发生翻转,即出现了退极化现象,主要是由于撤掉 PFM 探针后,畴翻转过程中产生的薄膜内应力会随着时间的推移得到不同程度的释放,使得先前被翻转的极化矢量偏离极化电场的方向,从而出现退极化现象。但大部分颜色还是以亮色为主,这说明薄膜在放置时间范围内保持性能良好。

## 2.4 NBT-KBT17 薄膜电容器的印记观测

当对铁电存储电容器在不同的外界环境下,进行读取和存储操作时,就会出现疲劳、印记、漏电流等比较严重的问题。基于此,本课题组在研究了一系列铁电薄膜材料的畴变特性后,拟对铁电电容器的性质展开研究,这里着重关注的是外加力载荷下的印记效应。

铁电薄膜电容器长期处于极化状态后,在外加反向电压的作用下向相反的极化状态转变时往往需要更高的电压,即铁电薄膜电容器形成了保持原有极化状态的“惰性”,似乎仍愿停留在原来的状态,从而导致读写的错误。表现在薄膜相位或振幅的回线上,就是回线在横向或纵向的不对称,沿电压轴或极化轴发生了偏移,且形状发生变形。这种现象称之为印记(Imprint)。

为了观测铁电电容器的印记现象,制备了顶电极/NBT-KBT17 铁电薄膜/底电极的薄膜电容器结

构。利用离子溅射仪将厚约 150 nm 的 Au 膜沉积到铁电薄膜表面,得到一个个分立的直径为~0.2 mm 的圆形顶电极以及一整块的 Au 膜(其作为另一测量电极)。溅射了顶电极后的薄膜样品在数字显微镜下的图像如图 6(a)所示。利用 PFM 进行测试时,将探针与薄膜电容器的圆形顶电极相接触(如图 6(b)所示),先是得到了无外场作用下, NBT-KBT17 薄膜电容器的压电振幅蝶形曲线和相位滞后回线图。然后在探针上加一定的力载荷,使其作用于圆形电极的表面,测量了整个铁电电容器在一定外加力载荷下的振幅蝶形曲线和相位滞后回线图。实验中,探针作用于圆形顶电极上的作用力为 400 nN,两次测试得到的面外压电振幅和相位随外加电压变化的滞后回线图分别如图 6(c)和(d)所示。

从图 6(d)中看到,在对 NBT-KBT17 薄膜电容器加载了一定大小的压力后,对比无外场作用下的图 6(c),可以看到图 6(d)中的箭头所示,相位回线向右发生了一定的移动,并且回线的形状变窄并发生了一定程度的改变。且振幅的蝶形曲线向下发生了移动,这说明外加作用力导致了薄膜畴翻转过程中印记的产生。

由于薄膜和电极的界面处存在着一定的空间电荷,当施加外加力载荷时,由于薄膜内部的压电效应,产生的大量电子可能会使薄膜的上表面

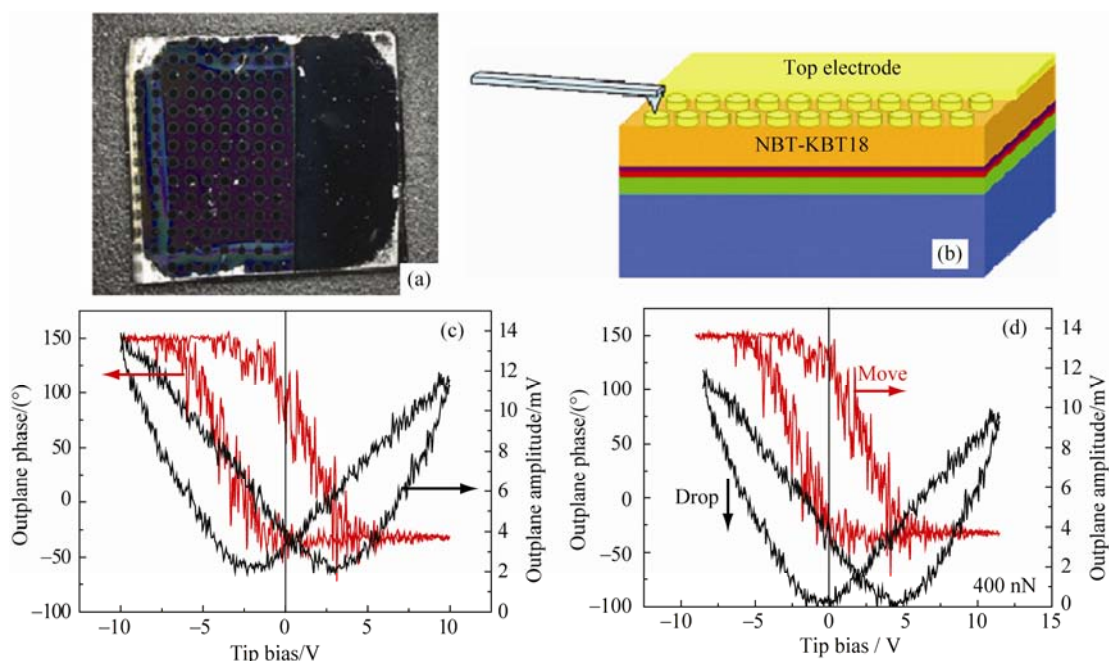


图6 镀有顶电极的 NBT-KBT17 薄膜金相显微镜表面形貌图(a)、电容器结构示意图(b)、受力前(c)和受力后(d)的相位和振幅滞后回线图

Fig. 6 The NBT-KBT17 thin film surface morphology plated with top electrode observed by metallographic microscope (a), capacitor structure schematic (b), the phase and amplitude-electric voltage hysteresis loops of ferroelectric capacitor before (c) and after stressing (d)

处积聚一定量的负向空间电荷<sup>[6,16]</sup>。当用 PFM 进行回线测试时,这些负向的电荷就会屏蔽掉正向的测试电压,最终导致压电回线的右移,即印记的产生。

### 3 结论

1) 运用 PFM 观测了不同组分 NBT-KBT100x 薄膜的电畴结构。NBT-KBT17 薄膜呈现单畴态的晶粒个数明显增多。选取 NBT-KBT17 薄膜分别测试了其面内极化分量和面外极化分量,该薄膜的面内压电信号较强,这说明薄膜在  $d_{31}$  模式下的压电响应明显,可以用来作为相应模式下的俘能器件。

2) 选择 NBT-KBT17 薄膜中一个较大尺寸的单晶,实现对弛豫性铁电体的电畴写入。将其在大气环境下放置不同时间,发现它仅有小部分区域出现了退极化现象,表明保持性能较好,说明该薄膜具有应用于铁电薄膜存储器件的潜在价值。

3) 通过 PFM 探针分别测试了加载作用前后 NBT-KBT17 薄膜电容器的相位和振幅滞后回线图。结果表明:相位回线向右发生了一定的移动,且振幅的蝶形曲线均在不同方向上发生了移动,并且形状也发生了改变。这是由于外加作用力在界面处产生的负向空间电荷中和了正向测试电压,从而导致了薄膜印记的产生。

### 参考文献:

- [1] Kalinin S V, Eliseev E A, Morozovska A N. Materials contrast in piezoresponse force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(23): 232904–232906.
- [2] Kalinin S V, Jesse S, Rodriguez B J, *et al.* Probing the role of single defects on the thermodynamics of electric-field induced phase transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**(15): 155703–1–4.
- [3] Balke N, Choudhury S, Jesse S, *et al.* Deterministic control of ferroelastic switching in multiferroic materials. *Nat. Nanotech.*, 2009, **4**: 868–875.
- [4] Bea H, Ziegler B, Bibes M, *et al.* Nanoscale polarization switching mechanisms in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> thin films. *J. Phys. Condens. Matter*, 2011, **23**: 142201–1–5.
- [5] Alguero M, Bushby A J, Reece M J, *et al.* Stress-induced depolarization of (Pb, La)TiO<sub>3</sub> ferroelectric thin films by nanoindentation. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(23): 3830–3832.
- [6] Gruverman A, Rodriguez B J, Kingon A I, *et al.* Mechanical stress effect on imprint behavior of integrated ferroelectric capacitors. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(4): 728–730.
- [7] Kutnjak Z, Petzelt J, Blinc R. The giant electromechanical response in ferroelectric relaxors as a critical phenomenon. *Nature*, 2006, **441**(7096): 956–959.
- [8] Rauls M B, Dong W, Huber J E, *et al.* The effect of temperature on the large field electromechanical response of relaxor ferroelectric 8/65/35PLZT. *Acta Mater.*, 2011, **59**(7): 2713–2722.
- [9] Suchanicz J, Poprawski R, Matyjasik S. Some properties of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>. *Ferroelectrics*, 1997, **192**(1): 329–333.
- [10] Chu B J, Chen D R, Li G R, *et al.* Electrical properties of Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**(13): 2115–2121.
- [11] Zhang H B, Jiang S L, Zeng Y K. Piezoelectric property in morphotropic phase boundary Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.82</sub>K<sub>0.18</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> lead free thick film deposited by screen printing. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(15): 152901–3.
- [12] Yu T, Kwok K W, Chan H L. Preparation and properties of Sol-Gel-derived Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> lead-free ferroelectric thin film. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(7/8): 3563–3566.
- [13] Zheng X J, Lu Y G, He L, *et al.* Nanoscale domain switching in Bi<sub>3.15</sub>Eu<sub>0.85</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> thin films annealed at different temperature by scanning probe microscopy. *Mater. Letters*, 2008, **62**(3): 440–442.
- [14] Uhlmann D R, Zelinski B J J, Wnek G E. The ceramist as chemist-opportunities for new materials. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1984, **32**: 59–71.
- [15] Kholkin A L, Shvartsman V V, Emelyanov A Y, *et al.* Stress-induced suppression of piezoelectric properties in PbTiO<sub>3</sub>:La thin films via scanning force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**: 2127.
- [16] Ferri A, Saitzek S, Costa A D, *et al.* Thickness dependence of the nanoscale piezoelectric properties measured by piezoresponse force microscopy on (111)-oriented PLZT 10/40/60 thin films. *Surface Science*, 2008, **602**(11): 1987–1992.
- [17] Wu A, Vilarinho P M, Shvartsman V V, *et al.* Domain populations in lead zirconate titanate thin films of different compositions via piezoresponse force microscopy. *Nanotechnology*, 2005, **16**(11): 2587–2595.
- [18] Sasaki A, Chiba T, Mamiya Y. Dielectric and piezoelectric properties of (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> systems. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**: 5564–5567.